反应堆合金材料腐蚀的密度泛函理论计算研究现状

沈传凯[1]，张宝亮[1]，刘文冠[2]，张瀚资[1]，涂蒙河[1]，龙斌[1]，王辉[1]
1（中国原子能科学研究院　　北京　102413）
2（中山大学　　珠海　519082）

摘要　经过几十年的研究，对现有反应堆合金材料服役工况下的腐蚀问题及规律已经有了较为清晰的认识，但是依然存在一些待解决的问题，如反应堆合金材料腐蚀中本质过程的理解，单一因素在腐蚀过程中所起的作用，新材料以及极端环境下的腐蚀行为预测等。基于量子力学的密度泛函理论计算可以精确地预测极短时间内原子的运动过程以及相关能量的变化，近年来逐渐成为反应堆合金材料腐蚀过程研究的重要辅助手段，这将有助于解决上述问题。本文首先介绍了密度泛函理论方法，主要包括理论基础、发展过程与主流计算软件。之后，综述了密度泛函理论在反应堆合金材料腐蚀领域应用的研究现状，包括水冷堆、液态金属冷却堆、熔盐堆介质环境中反应堆合金材料表面的吸附、解离、结合、内部扩散等腐蚀行为。

关键词　反应堆合金材料；腐蚀模拟；密度泛函理论；第一性原理

中图分类号　TL341，　TL343

Research status of density functional theory in corrosion of reactor alloy materials

SHEN Chuankai[1]　ZHANG Baoliang[1]　LIU Wenguan[2]　ZHANG Hanzi[1]　TU Menghe[1]　LONG Bin[1]　WANG Hui[1]
1(*China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*)
2(*Sun Yat-Sen University, Zhuhai 519082, China*)

Abstract After decades of research, the problems and behavior of the corrosion of reactor alloy materials are well known. However, some problems in corrosion of reactor materials have not been clarified, including the critical corrosion process of the reactor materials under operational conditions, the role of a single factor in the corrosion process, and the prediction of corrosion behaviors of new materials in extreme environments. The density functional theory, which is based on quantum mechanics, can accurately predict the motion process of atoms and the change in the relevant energy within a very short period. The density functional theory has become an important auxiliary method for investigating the corrosion process of reactor alloy materials in recent years and can help solve the above problems. In this paper, two parts are reviewed. The

---

中国原子能科学研究院反应堆工程技术研究所所长基金（No.218228）资助
Supported by the Director General of the Institute of Reactor Engineering Technology, China Institute of Atomic Energy, No.218228
作者简介：沈传凯，男，1999 年出生，2021 年毕业于北京化工大学，研究领域为反应堆材料腐蚀
通信作者：张宝亮，E-mail:zhangbaoliang@yeah.net；刘文冠，E-mail:liuwg7@mail.sysu.edu.cn
收稿日期：2023-10-20，修回日期：2024-01-09
First author：SHEN Chuankai, male, born in 1999, graduated from Beijing University of Chemical Technology in 2021, focusing on corrosion of reactor materials
Corresponding author: ZHANG Baoliang, E-mail: zhangbaoliang@yeah.net; LIU Wenguan, E-mail: liuwg7@mail.sysu.edu.cn

first part introduces the density functional theory and includes the theoretical basis, development process, and mainstream computing software. In the second part, the research status of the density functional theory in the corrosion of reactor alloy materials is reviewed, including the adsorption, separation, combination, and internal diffusion of the reactor alloy material surfaces in the environments of water-cooled reactor, liquid-metal-cooled reactor, and molten salt reactor.

Key words Reactor alloy materials; Corrosion simulation; Density functional theory; First-principles calculation

反应堆经过几十年的发展，已经衍生出多种堆型，包括水冷堆、液态金属冷却堆、熔盐堆与气冷堆等。水冷堆包括轻水堆（含低温泳池堆、压水堆、沸水堆、超临界水堆等）与重水堆。由于锆合金具有热中子吸收截面小、耐腐蚀性能好、耐辐照等特点，目前世界上绝大部分水冷堆都采用锆合金作为燃料包壳材料，其在高温高压水中的腐蚀性能是决定锆包壳使用寿命和燃料燃耗的主要因素，该腐蚀问题主要集中在表面氧化、氢脆与碘致应力腐蚀开裂（Iodine-induced Stress Corrosion Cracking, ISCC）等方面。此外，主管道系统、反应堆容器覆层、紧固螺栓、传热管等多采用奥氏体不锈钢和镍基合金，其腐蚀问题主要集中在表面氧化与应力腐蚀开裂方面。液态金属冷却堆包括钠冷快堆与铅/铅铋冷快堆等，目前主要采用不锈钢等作为包壳材料， 其主要腐蚀形式是材料的物理溶解。聚变堆以液态锂作为包围第一壁的冷却材料，具有同样的问题。熔盐堆主要以 FLiBe 盐和 FLiNaK 盐与氯化盐为冷却剂，无需包壳材料，其结构材料多为镍基合金，主要腐蚀问题为裂变产物（主要是碲）向镍基合金的扩散以及合金元素向熔盐的扩散。气冷堆中存在杂质气体对结构材料的高温氧化腐蚀等问题。

现有反应堆合金材料腐蚀的问题，尤其是直接关系到反应堆运行安全的一些腐蚀问题已经有了较为清晰的认识。比如，包壳材料的腐蚀、氢脆、碘致应力腐蚀开裂等，结构材料的点蚀、腐蚀疲劳、应力腐蚀及辐照促进应力腐蚀开裂等。上述腐蚀问题是由材料自身与外在因素包括温度、应力、反应介质以及辐照等多因素耦合产生。目前在反应堆合金材料腐蚀研究中依然存在一些待解决的问题，主要表现在以下方面：一，由于受到观测手段的限制，实验上难以获得腐蚀中最本质的反应过程；二，腐蚀过程往往是多因素耦合的复杂行为，难以解释清楚单一因素所起的作用；三，对于新材料以及极端环境下材料的未知腐蚀情况，存在研究难度大、周期长、成本高等问题。

近些年，随着计算材料学的发展，理论模拟计算已成为反应堆合金材料腐蚀过程研究的重要辅助手段，有助于解决上述问题。尤其是基于量子力学的密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）可以精确地模拟极短时间内原子的运动过程与能量的变化。与分子动力学、相场、有限元分析等其他模拟方法相比，DFT 的计算结果不依赖于经验参数，使其可以高精度的模拟不同条件下反应堆合金材料的腐蚀过程。实验上难以直接观测到的原子尺度腐蚀现象可以通过DFT模拟直观地展示出来，这为研究反应堆合金材料腐蚀过程及机理提供了重要支持手段。当然，作为高精度的代价，DFT 研究通常局限在上百原子的空间尺度和飞秒到皮秒的时间尺度内。

本文介绍了 DFT 的理论基础、发展过程及与主流计算软件，并总结了 DFT 方法在多种环境下反应堆合金材料腐蚀模拟中的应用情况，包括水冷堆、液态金属冷却堆以及熔盐堆环境。

密度泛函理论

1.1　密度泛函理论基础

密度泛函理论(DFT)是为了求解多粒子薛定谔方程而提出的，如下所示：

$$H\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) = E^{H}\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) \tag{1}$$

式中：$\boldsymbol{r}$ 代表所有电子的坐标； $\boldsymbol{R}$ 代表所有原子核的坐标。方程包括所有电子的动能、原子核的动能与电子-原子核相互作用。众所周知，电子与原子核的质量与速度悬殊，为了简化薛定谔方程的求解，Born 和 Oppenheimer 提出了绝热近似[1]。通常情况下，电子在高速地运动，原子核的运动远远

跟不上电子的运动。因此，当我们考虑电子的运动时，可以认为原子核产生的势场是无限缓变的，从而可以分别计算电子和原子核的运动。

1964 年，Hohenberg 和 Kohn[2]提出的 Hohenberg-Kohn 定理是 DFT 的基础。Hohenberg-Kohn 定理的基础概念是 Thomas 和 Fermi 提出的粒子密度函数[3−4]，它可以分成两个基本定理：一个是多粒子薛定谔方程中的基态能量，由粒子密度唯一决定；另一个是粒子数恒定下粒子密度使总泛函的能量最小，也就是基态能量。Hohenberg-Kohn 定理中基态能量泛函可以表达为：

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{\mathrm{known}}[\{\Psi_i\}] + E_{\mathrm{XC}}[\{\Psi_i\}] \tag{2}$$

式中：$E_{\mathrm{XC}}[\Psi_i]$是交换关联能泛函；$E_{\mathrm{known}}[\Psi_i]$分为以下 4 部分：

$$E_{\mathrm{known}}[\{\Psi_i\}] = -\frac{h^2}{m}\sum \Psi_i \nabla^2 \Psi_i \, d^3 r + \int V(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r + \frac{e^2}{2}\iint \frac{n(r)n(r`)}{|r-r`|}\mathrm{d}^3 r \, \mathrm{d}^3 r` + E_{\mathrm{ion}} \tag{3}$$

从左到右分别为电子的动能、电子与原子核的相互作用、电子对的相互作用、原子核对的相互作用。

1965 年，Kohn 和 Sham 等人[6]为了求解基态能量泛函，提出了 Kohn-Sham 方程，如下所示：

$$\boldsymbol{\rho(r)} = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{4}$$

$$\{-\nabla^2 + V_{\mathrm{eff}}[\boldsymbol{\rho(r)}]\}\Psi_{i(\mathbf{r})} = E_i \Psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{5}$$

$$V_{\mathrm{eff}}[\boldsymbol{\rho(r)}] = v(\boldsymbol{r}) + \int \mathrm{d}r` \frac{\rho(r`)}{|r-r`|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \tag{6}$$

式（6）右侧分别是电子动能、库伦势和交换关联势。上面的（4）、（5）和（6）三式一起称为 Kohn-Sham 方程。求解时，设定一个初始电荷密度后，通过方程（4）得到单电子波函数$\Psi_i(\boldsymbol{r})$，然后带入方程（5）计算电荷密度，并与初始电荷密度进行比较。如果两个密度相同，这就是基态电子密度，可以用来计算总能量。但在实际中，相互作用电子的交换相关能泛函 $E_{\mathrm{XC}}[\boldsymbol{\rho}]$ [5]无法精确得到。为了求解 Kohn-Sham 方程，必须找到交换关联能泛函。Kohn 和 Sham 等人[6]提出了均匀电子气的概念，并通过局部密度近似(LDA：Local Density Approximation)得到交换关联能泛函。LDA 仅适用于均匀电子体系，为了应用于非均匀电子体系，在 LDA 基础上加入电子密度梯度，得到了广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)。其表达式很多，例如 BLYP、BP96、PW91 和 PBE[7]等。由于 LDA/GGA 泛函高估了电子离域，难以描述过渡金属如锆等含有 d、f 轨道电子的强关联体系，因此将电子分为两个子系统：对于 s 或 p 轨道电子，仍然用 LDA/GGA 泛函来描述；对于局域 d 或 f 轨道的电子，通过引入 Hubbard 项，增加在位库伦修正（on-site coulomb correction）来处理。此方法称为 DFT+U 方法[8]。在固体物理学计算中，价电子决定原子的电子结构性质。因此，为了节约计算资源，采用赝势方法对单电子方程进行改造。即价电子本征函数如实近似，非价电子本征函数平滑处理。常用的赝势为：模守恒赝势（Norm Conserving Pseudopotential, NCPP）、超软赝势（Ultrasoft Pseudopotential, USPP）[9−10]、投影缀加平面波（Projector-augmented Wave, PAW）[11]等。

在使用 DFT 研究反应堆合金材料的腐蚀问题中，主要关注的是在不同条件下反应堆合金材料腐蚀行为中的体系能量变化、化学键重构和电荷转移等；研究对象包括反应堆合金材料的基体、晶面、晶界和界面等；研究的化学反应包括反应介质在表面的吸附及在基体与晶界的扩散等；具体外界条件因素包括应力、温度、辐照等等。其中，从头算分子动力学（Ab Initio Molecular Dynamics, AIMD）可以实现有限温度下腐蚀行为的研究。在辐照对腐蚀影响这方面，由于 DFT 研究尺度过于微观，该领域的 DFT 研究较为有限。目前主要研究各种点缺陷对腐蚀的影响，其他辐照现象（例如：辐照肿胀、辐照硬化、辐照蠕变和辐照脆化等）对腐蚀行为影响的 DFT 计算未见报道，这也是今后使用理论模拟方法研究反应堆合金材料腐蚀的发展方向。除了明确看到的原子位移之外，DFT 计算可以得到的结果包括表面能、吸附能、功函等能量信息和态密度（Density of States, DOS）、能带、差分电

荷密度等电子性质等。另外，通过 AIMD 与过渡态搜索还可以寻找反应中间态结构并计算相关原子的扩散系数。

1.2 计算软件

随着计算机技术的发展和计算方法的改进，DFT 应用取得了长足进步，相关文章发表数快速增长。与此同时，VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)、Materials Studio、Gaussian 等商业软件和 Quantum Espresso 、SIESTA(Spanish Initiative for Electronic Simulations with thousand of Atoms)、ABINIT 等开源软件也被研究人员用于材料性能的研究模拟。表 1[12]给出了目前基于 DFT 的主流计算软件，其理论基础主要分为平面波、原子轨道线性组合、线性缀加平面波等。图 1 展示了近 20 年间 5 种 DFT 主流软件的文章发表情况。下面介绍三种经常使用的 DFT 计算软件：VASP、Materials Studio 和 SIESTA。

VASP[13−14]是采用平面波赝势和 LDA 和 GGA 两种交换关联泛函来描述电子-核相互作用的计算软件。VASP 可以计算固体表面和液体系统中原子、分子、团簇、纳米结构的结构参数、键参数、力学性能、光学和磁性性能，在反应堆合金材料腐蚀计算中应用最广泛。Materials Studio 是兼具建模和计算的综合性平台，CASTEP 和 DMol3 是基于 DFT 模拟计算的模块[15]。CASTEP 采用平面波赝势和 LDA 和 GGA 两种交换关联泛函进行计算，可用于研究固体材料的能带结构、态密度、电荷分布、表面化学等。DMol3 基于量子化学，主要用于研究表面和固体材料的均相催化、多相催化、分子反应。SIESTA 是一个基于 DFT 的开源软件包[16]，它采用标准的 Kohn-Sham 方法，使用 LDA/GGA 来计算体系能量与 Mulliken 电荷分布、原子轨道、电荷密度、能带和态密度等。

表 1 以 DFT 为基础的软件简介

Table 1 Introduction to software based on DFT

软件名称 Name	使用许可 License
平面波为基础 Plane-waves basis sets	
VASP	商业化软件 a Commercial software a
Quantum Espresso	基于 GPL 协议使用 Based on GPL
CASTEP	商业化软件 b Commercial software b
ABINIT	基于 GPL 协议使用 Based on GPL
CP2K d	基于 GPL 协议使用 Based on GPL
CPMD	免费使用 Free
ONETEP	商业化软件 Commercial software
BigDFT	基于 GPL 协议使用 Based on GPL
原子轨道线性组合为基础 Atom-centered basis sets	
Gaussian	商业化软件 Commercial software
GAMESS	免费使用

	Free
Molpro	商业化软件 Commercial software
SIESTA	免费使用 [c] Free[c]
Turbomole	商业化软件 Commercial software
ORCA	免费使用 Free
CRYSTAL	商业化软件 [b] Commercial software[b]
Q-Chem	商业化软件 Commercial software
FHI-aims	商业化软件 Commercial software
实空间格点为基础 Real-space grids	
Octopus	基于 GPL 协议使用 Based on GPL
GPAW[e]	基于 GPL 协议使用 Based on GPL
线性缀加平面波：	
WIEN2k	商业化软件 Commercial software
exciting	基于 GPL 协议使用 Based on GPL
FLEUR	免费使用 Free

注：a-澳大利亚学术机构免费；b-英国学术机构免费；c-学术机构免费；d-CP2K 混合了平面波与原子轨道线性组合方法；e-GPAW 也可以使用平面波或原子轨道线性组合方法

Notes: a-Free for academic institutions in Austria； b- Free for academic institutions in UK； c- For academics；d- CP2K employs mixed plane-waves and atom-centered basis sets；e-GPAW can also employ plane-waves or atom-centered basis sets

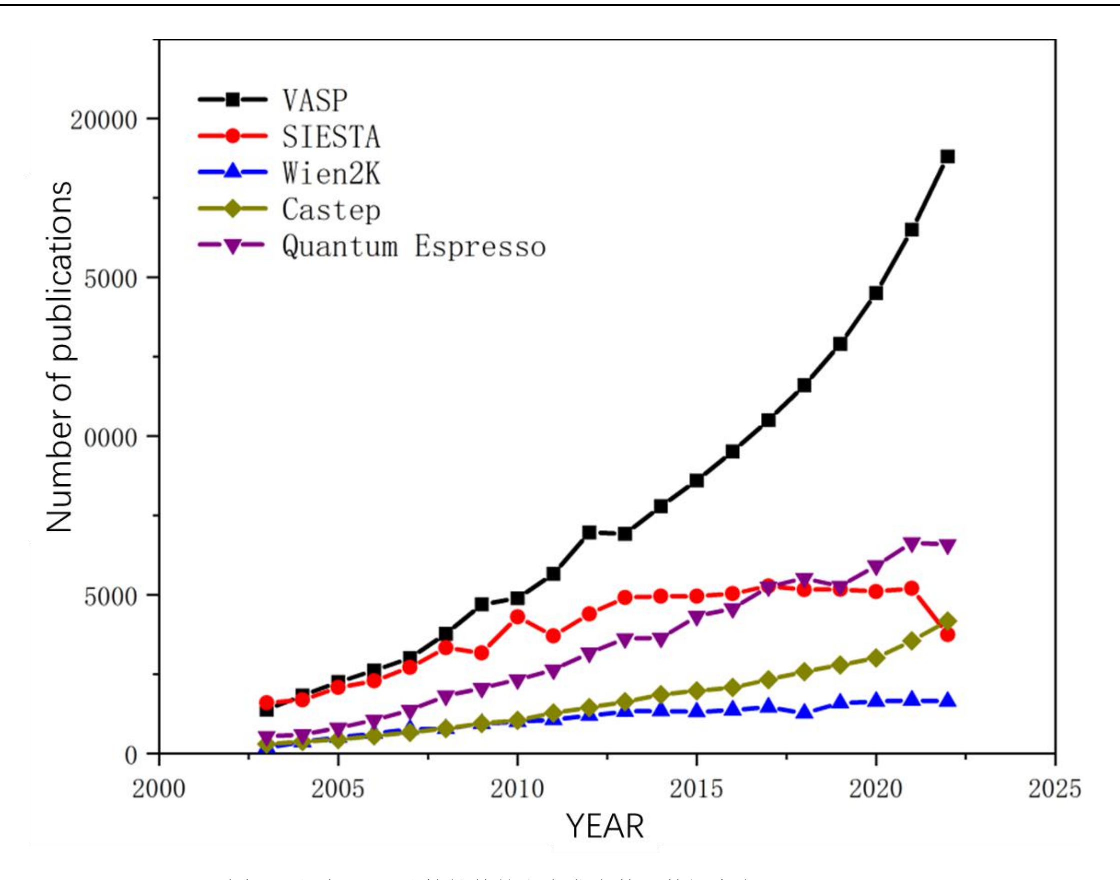


图 1 主流 DFT 计算软件的文章发表数（数据来自 Google Scholar）

Fig.1 Number of articles published by mainstream DFT computing software (The data are obtained from Google Scholar)

反应堆合金材料在水冷堆环境下腐蚀的 DFT 模拟计算

水冷堆是目前在运行反应堆中占比最大的一种堆型。对水冷动力堆主要结构材料锆合金、不锈钢及镍基合金在水环境下的腐蚀行为实验研究时间较长（已超过 50 年），腐蚀行为较为明确，相关腐蚀试验研究文献数以千计，但是对其腐蚀机理的理解依然不够明确。近些年已有学者开展水冷堆环境下反应堆合金材料腐蚀机理的 DFT 研究，然而，相比实验工作而言，相关 DFT 计算的研究工作仍然非常有限。表 2 汇总了水冷堆环境下反应堆合金材料腐蚀 DFT 计算的文献情况。其中，大多数的腐蚀计算工作围绕锆的腐蚀问题开展，另有少量 FeCrAl、不锈钢的腐蚀计算。

表 2 水冷堆环境下反应堆合金材料腐蚀 DFT 计算文献汇总

Table 2 Literature on DFT calculations of corrosion of reactor alloy material in water-cooled reactor environment

研究机构 Research institution	第一作者 First author	主要内容 Research content	年份 Year
Hunan university	Z. Liu	氧在 $Zr(10\bar{1}1)$表面的吸附行为[17] Adsorption behavior of oxygen on Zr $(10\bar{1}1)$ surface	2021
Capital Normal University	F. Wang	氧在 Zr(0001)晶面的吸附过程[18] Adsorption behavior of oxygen on Zr (0001) surface	2008
Shanghai University	H. Zhang	氧在低米勒指数锆表面的吸附规律[19] Adsorption of oxygen on zirconium surface with low Miller index	2018
University of Oxford	R.J. Nicholls	锆金属/氧化物界面处发现的锆亚氧化物相的结构[20] Structure of the zirconium oxide phase found at the zirconium metal/oxide interface	2013
Kim Il Sung University	J.Y.Jong	锆对腐蚀过程中产生的氢和水中共存氢的吸附作用[21] Adsorption of zirconium to hydrogen produced during corrosion and hydrogen co-existing in water	2023
Idaho National Laboratory	M.V. Glazoff	氧化锆在氢吸收扩散中的作用[22] The role of zirconia in hydrogen absorption and diffusion	2014
Université Paris-Saclay	E. Haurat	单斜氧化锆中氢的扩散行为[23] Hydrogen diffusion behavior in monoclinic zirconia	2022
Hunan university	M. Feng	六方密排堆积锆（hcp-Zr）中杂质-氢的相互作用[24] Impurity - Hydrogen interaction in hcp-Zr	2020
Xi'an Jiaotong University	S.M.Liu	氢化物在锆基体中沉淀的过程[25] The process of precipitation of hydride in zirconium matrix	2022
Institute of Applied Physics and Computational Mathematics	X.Y. Zhu	ZrH_x 的热力学性质$(x = 0.5,1,1.5,2)$[26] Thermodynamic properties of ZrH_x (x	2018

		= 0.5,1,1.5,2)	
University of Tokyo	Y. Udagawa	锆与氢化物断裂性能的对比[27] Comparison of fracture properties of zirconium and hydride	2010
Malmo University	P.A.Olsson	氢填充空位对锆力学性能的影响[28] Effect of hydrogen filling vacancy on mechanical properties of zirconium	2015
Universite´ de Lille	A. Legris	碘在锆基面与棱柱面的吸附行为[29] Adsorption behavior of iodine on zirconium base and prismatic surface	2005
Imperial College London	V. Podgurschi	施加静水压力(−2% ~ +3%)条件下，碘和氧与锆基体和表面的相互作用[30] Interaction of iodine and oxygen with zirconium substrate and surface under hydrostatic pressure (−2% ~ +3%)	2022
State Power Investment Corporation Research Institute	R. Tu	锆中复合碘缺陷的形成能、扩散势垒和振动频率[31] Formation energy, diffusion barrier and vibration frequency of complex iodine defects in zirconium	2018
Los Alamos National Lab	M. L. Rossi	不同的 PBE 赝势在计算多种碘化锆产物时误差的对比[32] Error comparison of different PBE pseudopotentivities in calculation of various zirconium iodide products	2013
Los Alamos National Lab	M. L. Rossi	ISCC 期间碘-氧-锆的反应过程[33] Iodine-oxygen-zirconium reaction process during ISCC	2015
North Carolina State University	Rák	奥氏体不锈钢(304\316)的表面能[34] Surface energy of austenitic stainless steels (304\316)	2017
City University of Hong Kong	J. Wei	水在 FeCrAl (110)表面吸附的的结构[35] Atomic structure of water adsorption process on FeCrAl (110) surface	2019
Sun Yat-Sen University	X.J. Li	氢在 Fe(100)和 FeCrAl (100)表面的吸附[36] Hydrogen adsorption on Fe (100) and FeCrAl (100) surface	2021
Sun Yat-Sen University	X.J. Li	Fe、Cr、Al 和 FeCrAl 晶体(110)表面上氢原子的吸附行为[37] Adsorption behavior of hydrogen atoms on (110) surfaces of Fe, Cr, Al and FeCrAl	2022

Anhui University	Z. Liu	Fe Σ 3 <110> (111)和Σ 5 <001> (310)晶界中氧的特性[38] Properties of oxygen in grain boundaries of Fe Σ3 <110> (111) and Σ5 <001> (310)	2021

1.3 锆合金表面氧化问题的 DFT 计算

锆合金在水冷堆环境的表面氧化过程为锆与水反应生成氧化锆，同时解离出氢。DFT 计算内容包括氧原子和氧分子在锆表面的吸附、氧在锆表面的扩散、锆氧化物薄膜的晶体形貌和生长速率、锆氧化物的相变等。

在锆合金腐蚀过程中，氧原子首先吸附于锆合金表面。在锆合金(0001)表面吸附位点如图 2 所示，绿色原子为表面锆原子，蓝色原子为次表面锆原子。红色、黄色、粉色、青色原子为吸附在表面不同位点的氧原子。红色原子位于表层锆原子正上方，该吸附位置称为 TOP 位；粉色原子位于表层三个锆原子中心，该吸附位置称为 FCC 位；黄色原子位于表层两个锆原子中心，该吸附位置称为 BRI 位；青色原子位于表层三个锆原子中心与次表层锆原子正上方，此吸附位置为 HCP 结构特有的吸附位点，因此称为 HCP 位。Liu[17]等人使用了 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了氧在锆(10$\bar{1}$1)表面的吸附与扩散行为。结果表明，锆的 4d 价电子倾向于迁移到被吸附 O_2 分子的反键轨道上，导致 O-O 键断裂并释放能量。Wang[18]等人使用 GGA-PW91 泛函进行 DFT 模拟在计算氧原子在锆(0001)晶面的吸附过程中，发现氧覆盖率为 0.25ML 情况下 FCC 位点是最稳定位点，随着氧覆盖率从 0.25ML 增加到 1.0ML，每个氧原子倾向于从上往下依次占据各层的 FCC 位点。Zhang[19]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟研究了氧在三个低 Miller 指数锆表面的吸附规律。结果表明，在氧迅速减少的条件下氧优先吸附在锆基体表面(0001)，而在氧缓慢减少和氧富集的条件下氧优先吸附于在棱柱表面(11$\bar{2}$0)和(10$\bar{1}$0)。

氧在锆表面吸附扩散后，与锆快速结合形成致密 ZrO_2 氧化层导致氧化速率降低，再之后氧化速率增加。Nicholls[20]等人认为这可能与锆亚氧化物的形成有关，结合 DFT 和高分辨率电子显微镜，在锆金属/氧化物界面处发现了 ZrO 亚氧化物的结构亚氧化物计算得到的峰位置与电子能量损失谱测出的峰位置接近。亚氧化物能分解为较为稳定的 ZrO_2 和 Zr_3O。随着腐蚀的进一步发展，金属/氧化物界面（发生电化学反应的点）逐渐向金属基体方向移动，远离新形成的氧化物。随着远离该界面的距离增加，氧化层中的压应力显着减小，其中应力不再足以稳定氧化层结构后，导致氧化层开裂，从而氧化速率迅速增加。

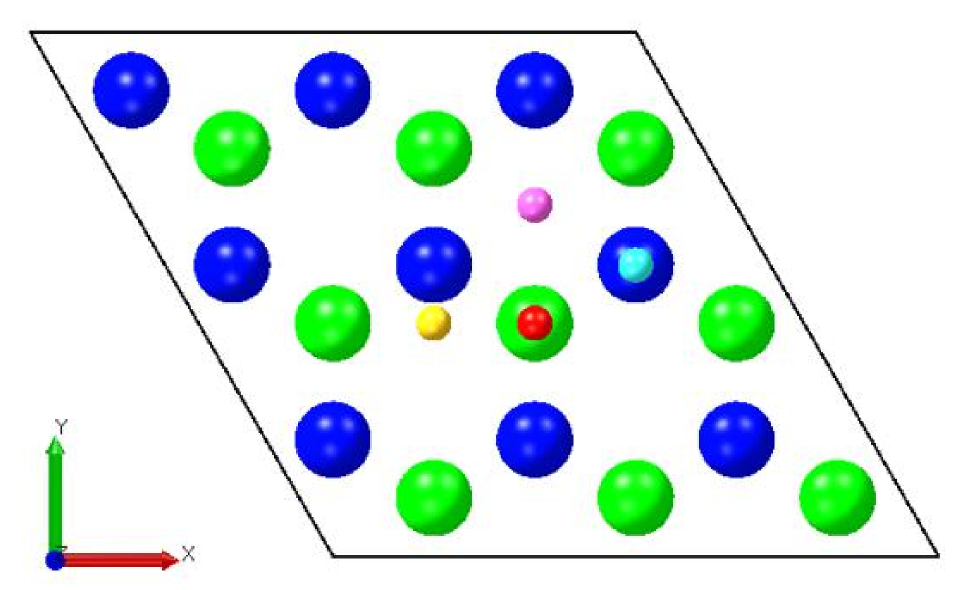


图 2 锆(0001)表面常见吸附位点（彩色见网络版）

Fig.2 Common adsorption sites on Zr (0001) surface (color online)

1.4 锆合金氢脆问题的 DFT 计算

氢作为锆-水反应的产物、水辐解的产物，极易进入锆合金基体并形成易断裂的锆氢化物。针对锆合金存在的氢脆问题，研究人员采用 DFT 重点研究了其扩散反应过程及锆氢化物的力学性质。

Jong[21]等人使用 GGA-PW91 泛函进行 DFT 模拟，研究了腐蚀过程中产生的氢和水中共存氢在 Zr 表面(0001)的吸附现象。发现两者最有利的吸附位点都是 hcp 位点。当共存的氢吸附在锆表面时，氢分子的解离和吸附是通过与锆原子的 d 电子杂化进行的，而腐蚀过程则是通过氢原子的 s 轨道、氧原子的 p 轨道和锆原子的 d 轨道之间的耦合来进行。Glazoff [22]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了在纯锆与锆合金中氢扩散的机理。作者计算得到纯锆、Zr-2 和 Zr-4 合金三种材料氢化物溶解温度均为 550 ℃，氢摩尔分数均为 0.056，说明合金成分对氢扩散没有太大影响。在此基础上，作者研究了锆氧化物对氢扩散的影响。如图 3 所示，在亚氧化物中，图中结构热力学最稳定。氧原子位于八面体间隙的中间，。当氧存在于某个八面体间隙中时，位于附近的氢没有机会在周围的锆原子上找到电子。因此，它不能附着在周围的金属原子上，并将自己重新定向到邻近的仍未被氧占据的间隙中。假定氢原子沿(0001)方向向内扩散，无氧条件下，氢原子在两个相邻间隙间的迁移势垒约为 0.6 eV；当氧存在于相邻的间隙中时，该势垒增加到 0.9 eV。Haurat[23]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了单斜氧化锆晶胞中氢的扩散行为，发现氢分子是无缺陷氧化锆中氢的稳定形式。就氢的扩散而言，氧空位通过捕获行为对氢原子扩散速率起控制作用。结合氧化层中氧空位浓度梯度，作者提出了氢在氧化层中扩散系数的模型。

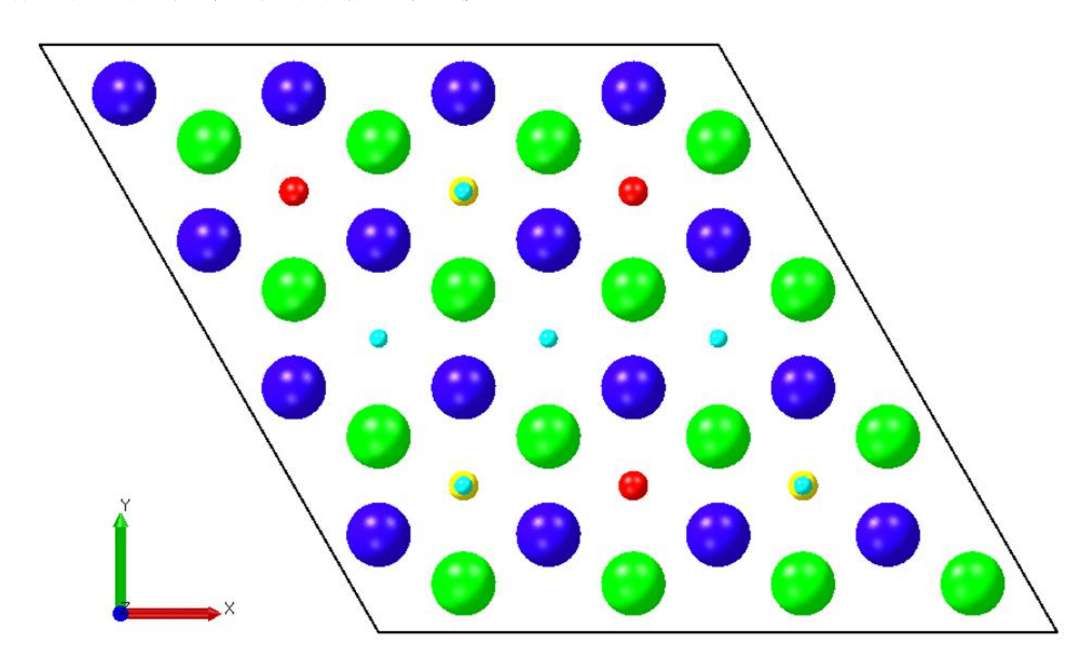


图 3 八面体间隙中氧原子与氢原子的位置。绿色原子为表面锆原子，蓝色原子为次表面锆原子，红色原子为表面氧原子，黄色原子为次表面氧原子，青色原子为氢原子（彩色见网络版）

Fig. 3 Positions of O and H atoms in octahedral interstitials. Green, blue, red, yellow, and cyan atoms are the surface zirconium, sub-surface zirconium, surface oxygen, sub-surface oxygen, and hydrogen atoms, respectively (color online)

随着氢浓度升高，会形成板状氢化锆沉淀，进而显著影响锆包壳的延展性。Feng[24]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了 hcp-Zr 中氢的存在形式，发现 hcp-Zr 中氢原子倾向于占据四面体间隙位置，在有空位的锆中倾向于占据八面体间隙位置。Liu[25]等人研究了氢化物沉淀的过程，发现由于氢化锆尖端周围的强拉应力场增加了氢在锆基体中的溶解度，锆基体位错降低了氢化锆周

围的拉应力，导致氢的溶解度降低，提出了位错萌生-氢化锆析出-位错移动-氢化锆再生的氢化物生长过程。Zhu[26]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，计算了 ZrH_x (x=0.5, 1, 1.5, 2)的热力学性质，获得了所有实验上的 ZrH_x 结构。$ZrH_{0.5}$ 最稳定的结构为 Pnm 对称，实验发现 P3m1 ζ-$ZrH_{0.5}$ 具有良好的动力学和力学稳定性；ZrH 最稳定的结构是 P42/mmc 对称；$ZrH_{1.5}$ 的 P42/nnm 结构在低温下最稳定，而 Pnm 结构在高温下最稳定；ZrH_2 的 I4/mmm (c/a=1.25)对称双稳态结构最稳定，这与实验结果一致。Udagawa[27]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟研究锆氢固溶体(0001)和$(1\bar{1}00)$面与氢化锆(111)面的断裂性能来阐明脆化的起源，发现当 H/Zr<0.5 时，氢化锆和比纯锆的表面能和不稳定堆垛能分别降低了 15%~34%和 50%~100%。与纯锆相比，氢化锆的表面能小 25%，容易产生断裂面，而不稳定堆垛能大 200%~300%，难以进行位错运动，因此氢化锆容易脆化。Olsson[28]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了氢填充空位对锆基体的力学性能的影响，发现空位中的氢降低了表面能，使得层错不稳定，从而降低了塑性。空位的引入降低了断裂的峰值应力，而空位被氢填充时，峰值应力进一步降低。

1.5 锆合金 ISCC 问题的 DFT 计算

裂变产物碘会与锆反应生成 ZrI_2、ZrI_3 和 ZrI_4，其中 ZrI_4 在 200~500 ℃下具有挥发性，在 1 100~1 500 ℃下可以沉积在远离裂纹尖端的地方并通过化学平衡释放分子碘。由于燃料裂变过程中碘不断生成，反应会持续进行，导致 ISCC 形成。在高燃耗或热应力导致芯块开裂的情况下，该过程会加速，严重影响锆合金包壳的性能。

Legris[29]等人使用 GGA 泛函进行了 DFT 模拟，研究了碘与锆的相互作用，结果表明碘吸附导致锆的有效自由表面能的显著降低（80%以上），基面的表面能降低比棱柱面要高，这与实验结果一致。基面上碘的表面扩散系数为 3.2×10^{-5} cm^2 s^{-1}。Podgurschi [30]等人认为氧也影响了 ISCC 的发展，并使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了在施加流体静压（−2%至+3%）条件下裂纹尖端处碘-氧-锆的相互作用。结果表明，碘占据锆八面体间隙的形成能随流体静压的增大而减小，而碘取代缺陷的形成能对应变相对不敏感。随着氧含量的增加，碘间质的形成能从 1.03 eV 增加到 8.61 eV，证明了氧对碘间质的保护作用。同时发现较高的应变会导致间隙缺陷的形成。Tu[31]等人使用 GGA-PBE 泛函在 300~2 000 K 的温度范围内，采用 AIMD 和过渡态搜索计算了锆基体中复合碘缺陷的形成能、扩散势垒和振动频率，具体缺陷如图 4 所示，紫色原子为碘原子取代了锆原子并将其移动至间隙位置，称为置换填隙型缺陷；粉色原子为碘原子取代了锆原子的位置，称为置换型缺陷；黄色原子为碘原子占据了间隙位置，称为间隙型缺陷；白色虚线代表锆原子确实，称为空位型缺陷。四种缺陷构成了研究辐照点缺陷对反应堆合金材料腐蚀影响的基本构型。发现 300~2 000 K 的范围内，碘的间隙扩散和带有空位的置换型扩散是碘的主要扩散机制，间隙扩散最快，空位会减缓碘原子的扩散。

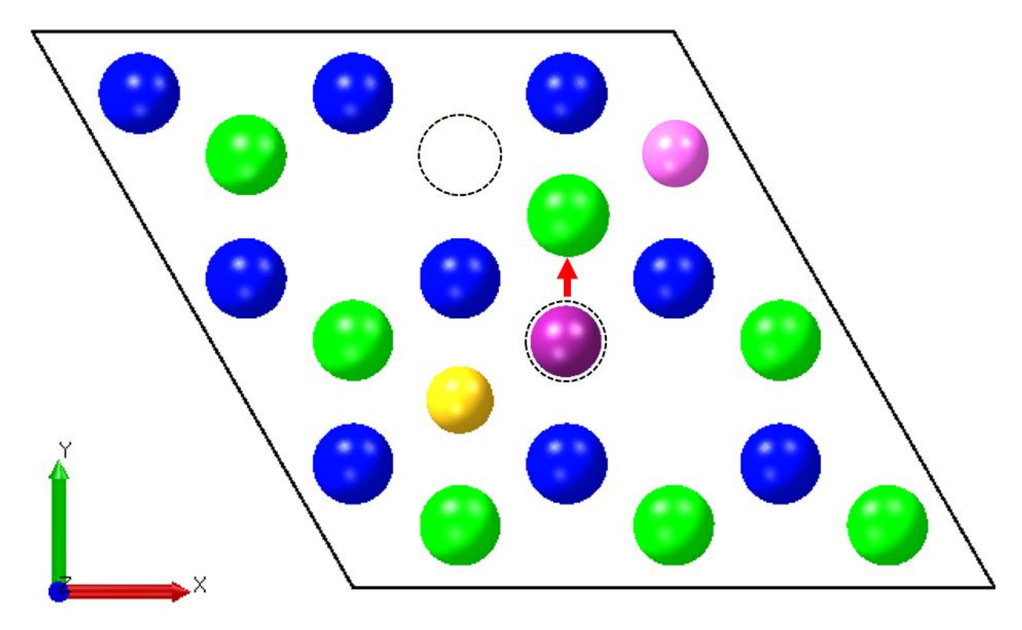


图 4 锆晶体中常见缺陷。绿色原子为表面锆原子，蓝色原子为次表面锆原子，虚线为表面锆原子原本在的位置。紫色、黄色、粉色原子为造成不同缺陷的碘原子（彩色见网络版）

Fig. 4 Common adsorption sites on Zr (0001) surface. Green and blue atoms are the surface and sub-surface zirconium atoms, respectively. Purple, yellow, pink atoms are adsorbed iodine atoms that cause different defects (color online)

研究 ISCC 机制时，Rossi [32]等人考虑了 ZrI_4 的挥发性，将未矫正的 PBE 赝势、半经验色散校正的 PBE 赝势、范德华力色散校正的 PBE 赝势进行对比，发现使用范德华力色散校正的 PBE 赝势得到的体积模量与真实情况最为接近。之后，Rossi[33]等人推断出 ISCC 期间可能的反应过程，由于锆表面存在保护性氧化物，碘无法直接替换表面的氧。然而，存在缺陷的情况下碘可以沿锆基体表面形成 ZrIx 相的混合物，形成氧化物-碘化物系统。随着环向应力的增加，富含碘的晶界容易断裂并发生点蚀，最终成为应力腐蚀开裂的起始点。

1.6 其他反应堆合金材料水腐蚀的 DFT 计算

Rák[34]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了两种奥氏体不锈钢（304 和 316 型）的(111)、(100)、(110)表面能，发现奥氏体不锈钢存在各向异性，排列最紧密且最稳定的是(111)，其次是(100)和(110)表面。作者建立了基于温度、pH 值与水溶液中离子(Fe^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Cr^{2+})浓度判断不锈钢表面稳定性的模型。发现(111)面的表面稳定性随温度和 pH 值的升高而降低；随水溶液离子浓度增加少量增加。Wei[35]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了水在 FeCrAl (110)表面吸附的各种构型，结果表明水在 FeCrAl (110)表面的 Top 位吸附能最大，元素中铬元素与水的结合能更大。Li[36]等人使用 GGA 研究了氢原子和分子在铁(100)和 FeCrAl(100)表面的吸附，发现铝原子本身与氢原子没有相互作用，铬原子旁边的铝原子会增强铬原子与氢的相互作用。当铬原子在铁原子旁边时，这两个原子（铁-铬桥位）可以减少与氢的相互作用。Li[37]等人后续使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了铁、铬、铝和 FeCrAl 四种体心立方晶体(110)表面上氢原子的吸附行为。结果表明，铬和铝对氢的吸附有较强的影响，铝原子主要通过影响铬与氢的相互作用来影响吸附。Liu [38]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了体心立方铁晶界Σ3<110>(111)和Σ5<001>(310)中间隙氧的溶解和扩散特性，间隙氧原子更倾向于溶解在体心立方铁中，并在晶界中上强烈偏析从而氧化晶界。

液态金属具有导热系数高、低熔点、高沸点、低蒸汽压等优点，也是反应堆的理想冷却剂。例如，液态钠用作钠冷快堆的冷却剂[39]，液态铅或液态铅铋共晶合金（Lead–Bismuth Eutectic, LBE）用作铅基快堆的冷却剂[40]，液态锂用作聚变堆的冷却剂与氚增殖剂[41]等。液态金属快中子反应堆中，燃料包壳及结构材料多选用不锈钢等铁基合金。在材料相容性方面，液态金属之间存在着不同的特性[42]。例如，在液态铅和 LBE 中不锈钢很容易发生溶解腐蚀，尤其是其中的镍元素[43]，但是高纯度液态钠（氧含量控制在 10 μg·g^{-1} 以下）与钢的相容性较好[44]。表 3 汇总了液态金属环境下反应堆合金材料腐蚀的部分 DFT 文献。

表 3　液态金属环境下反应堆合金材料腐蚀 DFT 计算文献汇总

Table 3 Literature on DFT calculations of corrosion of reactor alloy material in liquid-metal environment

研究机构 Research institution	第一作者 First author	主要内容 Research content	年份 Year
Seoul National University	J. Gil	氧在液态 Na 中的溶解焓[45] Enthalpy of dissolution of oxygen in liquid sodium	2020
Japan Atomic Energy Agency	S. Kikuchi	水分子在液态 Na 表面的反应过程[46] Reaction of water molecules on the surface of liquid sodium	2012
POSTECH, Republic of Korea	S. J. Kim	钠在 Ti (0001)表面的吸附[47] Adsorption of sodium on Ti (0001) surface	2015
Ohio State University	X. Li	液体钠中掺杂镧系元素的影响[48] Effect of lanthanide doped in liquid sodium	2017
Ohio State University	A. Samin	1000 K 温度下液态钠中铈的性质[49] The properties of cerium in liquid sodium at 1000 K	2015
Sichuan University	X. Long	铅和铋原子在 Fe(111)表面的相互作用[50] Interaction of Lead and bismuth on Fe (111) surface	2022
Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences	C.Song	LBE 与 Fe(100)表面的相互作用[51] Interaction of LBE on Fe(100) surface	2014
Sichuan University	Y.F.Li	LBE 原子与 Fe(111)粗糙表面的相互作用[52] Interaction of LBE atoms with rough Fe(111) surface	2023
Sun Yat-Sen University	T. Liu	LBE 在铁素体钢晶界处的腐蚀机理及合金元素的影响[53] Corrosion mechanism of LBE at the grain boundary of ferritic steel and influence of alloying elements	2022

Sun Yat-Sen University	T. Liu	Fe 和 Fe_3O_4 表面对 LBE 腐蚀的敏感性[54] Corrosion sensitivity of Fe and Fe_3O_4 surfaces to LBE	2023
Sichuan University	R.Zhou	含氧LBE与含合金元素的Fe表面的腐蚀行为[55] Corrosion behavior of oxygen-containing LBE and Fe surface with alloying element	2023
Chinese Academy of Sciences	W. Ding	合金元素与氧在钢-LBE 界面上的行为[56] Behavior of alloying elements and oxygen at the steel-LBE interface	2019
Chinese Academy of Sciences	Y. Xu	锂在铁表面的吸附和铁向液态锂逃逸过程[57] Adsorption of lithium on the surface of iron and the escape of iron to liquid lithium	2019
Tiangong University	Y. Li	锂在 bcc-Fe 中扩散的性质[58] Properties of lithium diffusion in bcc-Fe	2009

1.7 钠冷环境中钠的 DFT 计算

关于钠冷快堆钠与不锈钢相容性问题，国内外学者展开了较为广泛的试验研究，尤其是针对钠冷快堆的工程化设计和建造，开展了大量的验证性考验，但是利用 DFT 方法预测钠中材料的腐蚀问题鲜见文献报道。但是，针对钠冷快堆的运行与安全，确有学者利用 DFT 开展了钠的性质以及钠水反应的模拟研究。

Gil [45]使用 AIMD 对钠物性进行了模拟研究，得到在 600 K 和 1 000 K 温度下氧在液态钠中的溶解焓，分别为−387.1 kJ·mol^{-1} 和−374.0 kJ·mol^{-1}，600 K 和 1 000 K 温度下 Na_2O 的溶解焓分别为 28.6 kJ·mol^{-1} 和 38.2 kJ·mol^{-1} 等计算结果。通过与实验数据比对，证明计算值与实验值具有较好的一致性，从而验证了该方法的有效性。

钠一旦发生泄露，与空气或水接触，就会产生剧烈反应。钠水反应（Sodium-Water Reaction, SWR）是钠冷快堆的重要安全隐患之一。KiKuChi[46]等人使用 AIMD 对 SWR 的初始过程进行了模拟计算，发现反应过程中水分子所具有的平均动能高于低能垒反应路径中的水解离能，SWR 自发进行。计算结果表明：水在液体钠表面的解离能垒受到水分子相对于液体钠表面的方向的影响，水分子的氢原子朝向液体钠表面时反应能垒较低。Kim [47]等人发现可以在液体钠加入 2 at.%的 Ti 纳米颗粒来抑制 SWR，并计算了钠在 Ti(0001)面的吸附能，阐释了抑制 SWR 的机理，即由于钠原子与钛纳米颗粒表面易相互结合，导致在钛纳米粒子表面上吸附了一层钠原子，增加了水合能量和启动 SWR 所需的活化能，且减少了有效反应区域，从而抑制了钠水反应。

在采用金属燃料的快堆系统中，为了提高燃料元件内的热传导，燃料与包壳的间隙充填液态钠是一种设计方案，因此需要考虑金属燃料以及燃料的裂变产物与钠的相容性。实验研究发现，液态钠不仅与氧气、水蒸汽发生剧烈反应，核燃料中裂变元素也会对其性能产生影响。Li [48]使用 GGA-PBE 泛函，利用 AIMD 研究了液态钠中含有镧系元素原子的三种二元金属体系在 723~1 000 K 下的性质，发现在 723 K 下，铈会出现偏析导致钠-铈呈现非晶态，钠-钕和钠-镨则表现为液态，铈在钠中的扩散率对温度的依赖性最强。Samin [49]在此工作基础上使用 GGA- PBE 泛函，利用 AIMD 对钠-铈体系进行了更为详细的模拟研究。计算结果表明：在 1 000 K 时，铈在液态钠中的溶解度小于 0.78

at.%，扩散系数为 5.57×10^{-9} m^2·s^{-1}。研究还发现，少量的铈可以显著改变液态钠体系的热容。

1.8　铅铋冷环境中材料腐蚀的 DFT 计算

在铅铋冷快堆中，当不锈钢与 LBE 接触时会发生较为严重的液态金属腐蚀。除了进行大量的实验研究以外，为了更好地阐释铅铋腐蚀机制，许多学者也开展了模拟计算研究工作。Long[50]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了铅和铋原子在 Fe(111)表面的相互作用，发现 fcc 位点对铅和铋原子的吸附效果最好，吸附能分别为−2.66 eV 和−3.07 eV。铁原子在洁净表面和吸附有铅（铋）表面的逸出能分别为 5.11 eV 和 4.58 (4.56) eV。Song[51]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了 LBE 与 Fe(100)表面的相互作用，铅和铋原子在(100)表面的间隙位置都有良好的吸附。Li[52]等人使用 GGA 泛函进行 DFT 模拟，系统地讨论了 LBE 原子与 Fe(111)粗糙表面的相互作用，吸附能和逸出能均表明粗糙的 Fe(111)表面比理想表面具有更强的腐蚀性，这主要是由于粗糙表面的铁原子配位数降低所致。通过计算掺杂铝、硅原子后铅、铋原子的吸附能，发现增加铝含量可显著提高铅原子在 Fe(111)粗糙表面的吸附能，增加硅元素含量可显著提高铋元素在 Fe(111) 粗糙表面的吸附能。Liu[53]等人使用 GGA 泛函进行 DFT 模拟，研究了 LBE 在 bcc FeΣ5(013)晶界处的腐蚀机理，发现铅和铋容易沿晶界渗透导致其膨胀，从而削弱晶界内聚力造成脆化。不锈钢表面会形成 Fe_3O_4 保护层，Liu[54]等人使用 GGA 泛函进行 DFT 模拟，又进一步通过吸附和逃逸能描述了 Fe 和 Fe_3O_4 表面对 LBE 腐蚀的敏感性。结果表明 LBE 在 Fe 或 Fe_3O_4 表面的吸附降低了 Fe 的逸出能，Fe_3O_4 表面比 Fe 表面更耐 LBE 溶解腐蚀。此外，LBE 原子可以很容易地吸附在 Fe 表面，但只能在 Fe_3O_4 表面上的某些位置被稳定吸附。Zhou[55]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了添加 O 原子的 LBE 与不锈钢中的合金元素（Cr、Ni、Al、Si）在 Fe(111)表面的界面腐蚀行为，得到的 Pb、Bi 和 O 原子的扩散系数比前人的研究要低得多，说明在 Fe-LBE 界面处形成的氧化层可以有效地提高钢的耐蚀性。

Ding[56]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了不锈钢(110)晶面中合金元素和氧在液态 LBE 中的扩散行为，计算出 Fe−O、Cr−O、Ni−O、Al−O 和 Si−O 键的形成能分别为−0.56 eV、−0.60 eV、0.05 eV、−1.08 eV 和−1.11 eV，并发现在 500 ℃的 AIMD 模拟中，20ps 内 Ni−O 键就会断裂，Fe−O, Cr−O, Al−O 和 Si−O 键则相当稳定。最终解释不锈钢在 LBE 中的行为。镍更倾向于溶解到 LBE 中，而不可能形成镍-氧络合物。铁、铬、铝和硅可吸附在钢-LBE 界面，并可与氧原子结合，形成氧化层。LBE 中的氧原子倾向于与钢-LBE 界面区存在的铝和硅结合。因此，在钢中掺杂铝/硅有助于形成保护性氧化层，从而提高钢在液态 LBE 中的耐腐蚀性。

1.9　锂冷环境中材料腐蚀的 DFT 计算

聚变堆第一壁材料主要为 316 不锈钢，流动液体锂作为包裹第一壁材料的导热系统材料，具有良好的慢化中子及防止中子泄露的作用，可以减少燃料循环和杂质产生，并通过提供自愈合表面来保护其他壁组件。然而与结构材料接触时，液体锂会带来溶解腐蚀。Xu[57]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，对锂原子在铁表面的吸附和铁原子的逃逸进行计算。结果表明，锂原子和铅原子在能量上都倾向于吸附在 bcc-Fe 表面，并进一步加速了表面铁原子的逃逸。按(110)<(110)<(001)<(111)的顺序，表面铁原子逃逸概率增加。铁的溶解腐蚀对表面结构、被吸附的锂或铅原子的覆盖范围和工作环境的温度有很强的依赖性。Li[58] 使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，进一步研究了锂原子在 bcc-Fe 中的扩散行为，发现取代位是锂原子的首选位置，通过空位机制扩散。在所有的间隙位置中，<111>哑铃位点的形成能最低，间隙锂原子的扩散是通过其在<111>位点的旋转来完成的，能垒仅有 0.063 eV。

反应堆合金材料在熔盐堆环境下腐蚀的 DFT 模拟计算

第四代反应堆中，熔盐堆在钍资源利用和核废料处理方面具有显著的优势，并因其固有安全性高、防核扩散等优点，从而受到广泛关注。其所使用的熔盐主要有氟化盐与氯化盐。以 Hastelloy N 合金为代表的镍基合金，由于其良好的高温机械性能和优异的耐腐蚀性，在熔盐堆中被用作主要结构材料。熔盐堆环境下反应堆合金材料腐蚀主要是裂变产物（主要是碲）向镍基合金的扩散以及合金元素向熔盐的扩散。表 4 汇总了熔盐堆环境下反应堆合金材料腐蚀的 DFT 文献情况。

表 4 熔盐环境下反应堆合金材料腐蚀 DFT 计算文献汇总

Table 4 Literature on DFT calculations of corrosion of reactor alloy material in molten-salt environment

研究机构 Research institution	第一作者 First author	主要内容 Research content	年份 Year
Shanghai Institute of Applied Physics	W.G.Liu	含碲的镍基合金Σ5(012)对称倾斜晶界的应力腐蚀开裂过程[59] The process of Stress corrosion cracking of tellurium-containing Ni-base alloy Σ5(012) symmetric inclined grain boundary	2014
Shanghai Institute of Applied Physics	W.G.Liu	碲对含铌的 Ni(111)表面和Σ5(012)晶界的应力腐蚀开裂过程的影响[60] Effect of tellurium on the stress corrosion cracking process of niobium-containing Ni(111) surface and Σ5(012) grain boundary	2014
Shanghai Institute of Applied Physics	W.G.Liu	多种元素对碲致应力腐蚀开裂的影响[61] Effects of various elements on stress corrosion cracking induced by tellurium	2014
Shanghai Institute of Applied Physics	L.Mi	碲在镍基合金晶界处的分布和存在形式[62] Distribution and existence forms of tellurium at the grain boundaries of nickel-based alloys	2019
Shanghai Institute of Applied Physics	H. Ai	Ni-26W-6Cr 合金和 GH3535 合金在 800℃下在 FLiNaK 熔盐中的腐蚀行为[63] Corrosion behavior of Ni-26W-6Cr alloy and GH3535 alloy in FLiNaK molten salt at 800℃	2019
University of California	N. Winner	三种氟化物在添加和不添加 Cr 时的结构[64] Structure of three fluorides with and without Cr	2021
Massachusetts Institute of Technology	Q.J.Li	$NaCl-CrCl_3$的结构与化学性质[65] Structure and chemical properties of $NaCl-CrCl_3$	2021
Georgia Institute of Technology	K.Hanson	镍与 KCl-$MgCl_2$共晶盐的反应[66] Reaction of nickel with KCl-$MgCl_2$ eutectic salt	2022
Wright-Patterson Air Force Base	D. Tyler	$Ni_{70}W_{20}Nb_{10}$在氯化物熔盐的早期溶解行为[67] Early dissolution behavior of $Ni_{70}W_{20}Nb_{10}$ in chloride molten salt	2023

碲在高温下溶解到熔盐堆氟盐中时，Hastelloy N 合金可以观察到明显的晶间裂纹。这些裂纹的

出现是由于碲沿晶界扩散到镍基合金体中。Liu[59]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，通过模拟碲存在的∑5(012)对称倾斜晶界，研究碲引起的镍基合金的应力腐蚀开裂。证实了碲在晶界区域的优先占据替代位，由于原子尺寸的不匹配，碲引起了晶界的膨胀，从而削弱了界面的 Ni-Ni 键。随后，Liu[60]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了铌掺杂后的 Ni(111)表面和∑5(012)晶界，发现铌倾向于向晶界偏析并形成较强的 Nb-Ni 键，阻止 Te 向合金内部迁移从而增强晶界，提高了镍基合金对碲致晶间脆化的抵抗能力。在此基础上，Liu[61] 使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，进一步发现稀土元素与磷元素同样能偏析至镍∑5(012)晶界，磷对晶界的脆化/强化作用与偏析浓度密切相关，而铬没有明显的偏析趋势。随后 Mi[62]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，结合实验研究了碲在镍基合金晶界处的空间分布和化学形态。μ-XRF 图谱显示，碲的浓度从晶界向晶粒逐渐降低。随后的μ-XRD 分析证实了晶界腐蚀产物为碲化镍(Ni_3Te_2)和镍-碲固溶体。特别是，μ-XANES 结果显示电荷从碲的 2p 轨道转移到镍的 4s 轨道，DFT 计算也表明镍-碲固溶体中的镍-碲成键是弱共价键。反应过程如下所示[68]：

$$6NiTe\ (c) \xrightarrow{705℃} 2Ni_3Te_2\ (c) + Te_2\ (g)$$

$$Ni_3Te_2\ (c) \xrightarrow{800℃} 3Ni\ (c) + 2Te\ (g) + 128.9\ kJ\cdot mol^{-1}$$

由于活性合金元素的选择性溶解，结构合金暴露在熔盐中会受到腐蚀。Ai[63]等人采用静浸腐蚀方法，结合电化学和使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了 Ni-26W-6Cr 合金和 GH3535 合金在 800 ℃下在 FLiNaK 盐中的腐蚀行为。结果表明，两种合金的表面均存在 Cr 损耗层，最大深度约为 13 μm, W 和 Mo 的损耗非常轻微。Winner 等人[64] 使用 GGA-PBE 泛函，利用 AIMD 研究了 2KF-NaF、$2LiF\text{-}BeF_2$ 和 $3LiF\text{-}AlF_3$ 三种氟化物在添加和不添加 Cr 时的结构。他们发现 Cr 可以被氟离子溶剂化，Cr^0、Cr^{2+}、Cr^{3+}在三种氟化物中都可以被不同数量的 F 配位。2KF-NaF 熔体表现出高度的短程有序，而 $2LiF\text{-}BeF_2$ 和 $3LiF\text{-}AlF_3$ 中程有序。Li[65]等人使用 GGA-PBE 泛函进行 DFT 模拟，研究了 $NaCl-CrCl_3$ 的结构与化学性质，发现表面附近的 Cr^{3+}浓度最高，会影响盐的扩散系数、粘度和氧化还原电位，从而直接影响腐蚀速率。

除了铬元素之外，其他合金元素也会影响镍基合金与熔盐的反应。Hanson[66]等人使用 AIMD 研究了镍与 $KCl + MgCl_2$ 共晶盐混合物的反应，发现 Mg^{2+}优先以 $MgCl^+$的形式与镍表面结合。在真正的熔盐环境中，氯原子需要与其他熔盐离子竞争，更难以与表面成键。因此，向熔盐中添加过量的镁可以减缓熔盐对镍基合金的腐蚀。Tyler[67]等人使用 GGA 泛函，研究了镍高温合金 $Ni_{70}W_{20}Nb_{10}(110)$ 在氯化盐下的早期溶解行为。发现铌和钨更容易与氯结合，并且形成的化合物不容易溶解于氯化盐，从而增强了镍基合金抵抗熔盐腐蚀的能力。

结语

DFT 已经在反应堆合金材料腐蚀领域得到了一些应用，主要包括：水冷堆环境下锆合金的氧化、氢脆、碘致应力腐蚀与其他材料的腐蚀；液态金属冷却堆环境下钠-水反应、铅铋溶解腐蚀与锂原子向反应堆合金材料的扩散；熔盐堆环境下合金元素向熔盐的扩散与裂变产物碲引起的应力腐蚀开裂。DFT 在反应堆合金材料腐蚀研究中主要用于模拟：腐蚀介质元素在反应堆合金材料表面的吸附与解离；腐蚀介质元素在反应堆合金材料表面及晶体内部的扩散行为；腐蚀介质对反应堆合金材料的性能影响等。

然而，目前的反应堆合金材料腐蚀的 DFT 模拟计算还存在一些问题。首先，该领域已开展的 DFT 模拟研究依然偏少，一些腐蚀问题仍然需要开展 DFT 模拟计算，如水冷堆环境下不锈钢、镍基合金的 SCC、IASCC 机理，高温气冷堆环境下结构材料的氧化机理，高熵合金等新材料在堆内环境下腐蚀性能预测等；其次，DFT 模拟通常只能研究 0K 温度下的情况，反应堆环境所涉及的腐蚀问题大多都发生在高温条件下，DFT 模拟难以对此进行精确研究；最后，DFT 模拟虽然可以开展电子、原子尺度研究，但由于其计算时间较长且成本相对较高，往往被局限在较小的时间、空间尺度中，

只能选择简化后的典型模型来开展特定过程的腐蚀计算，模拟过程中考虑的模型与反应介质较为单一，难以充分揭示复杂的材料腐蚀问题，所得结果也不一定能够与宏观腐蚀试验结果相符合。

随着计算机技术和计算方法的发展，DFT 计算的精度与速度都在不断提高，利用 DFT 计算研究反应堆材料腐蚀问题将具有更为广阔的空间。未来还有以下几个方面工作待开展：1）进一步扩大反应堆材料腐蚀问题 DFT 模拟的研究范围，如上述堆型环境其他腐蚀问题、其他堆型环境腐蚀问题、新材料选材论证等；2）基于材料基因工程中理论计算、实验、数据库协同发展的理念，结合机器学习与高通量计算方法，开展反应堆材料腐蚀问题研究；3）针对 DFT 计算尺度小的问题，结合其他模拟方法（分子动力学、相场模拟和有限元方法等）开展反应堆材料腐蚀的多尺度模拟计算。

作者贡献说明 沈传凯负责调研和整理文献，撰写论文初稿；张宝亮负责提出论文内容框架、撰写思路及论文修改；刘文冠负责审核论文、参与论文修改；张瀚资负责论文制图；涂蒙河负责调研文献；王辉、龙斌负责审核论文。

参考文献

1 BORN M, HEISENBERG W. Zur quantentheorie der molekeln [J]. Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten, 1985: 216-246.

2 HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical review, 1964, 136(3B): B864.

3 THOMAS L H. The calculation of atomic fields [J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927, 23(5): 542-548. DOI: 10.1017/S0305004100011683.

4 FERMI E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome [J]. Rend Accad Naz Lincei, 1927, 6(602-607): 32.

5 FOCK V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems [J]. Zeitschrift für Physik, 1930, 61(1): 126-148.

6 KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical review, 1965, 140(4A): A1133.

7 CHADI D J, COHEN M L. Special Points in the Brillouin Zone [J]. Physical Review B, 1973, 8(12): 5747-5753. DOI: 10.1103/PhysRevB.8.5747.

8 MOSEY N J, CARTER E A. Ab initio evaluation of Coulomb and exchange parameters for $\mathrm{DFT}+\mathrm{U}$ calculations [J]. Physical Review B, 2007, 76(15): 155123. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.155123.

9 VANDERBILT. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical review B, Condensed matter, 1990, 41 11: 7892-7895.

10 TROULLIER N, MARTINS J L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations [J]. Physical Review B, 1991, 43(3): 1993-2006. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.1993.

11 BLöCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953-17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.

12 SCHLEDER G R, PADILHA A C M, ACOSTA C M, et al. From DFT to machine learning: recent approaches to materials science–a review [J]. Journal of Physics: Materials, 2019, 2(3): 032001. DOI: 10.1088/2515-7639/ab084b.

13 KRESSE G, FURTHMüLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.

14 KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. Physical Review B, 1993, 47(1): 558-561. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.

15 SEGALL M D, PHILIP J D L, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717. DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/301.

16 JOSé M S, EMILIO A, JULIAN D G, et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation [J]. Journal

of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2745. DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302.
17 LIU Z, HU W, DENG H. Atomistic insights into interactions between oxygen and alpha-Zr (10(1)over-bar1) surface [J]. Nuclear Materials and Energy, 2021, 27. DOI: 10.1016/j.nme.2021.100974.
18 WANG F-H, LIU S-Y, SHANG J-X, et al. Oxygen adsorption on Zr(0001) surfaces: Density functional calculations and a multiple-layer adsorption model [J]. Surface Science, 2008, 602(13): 2212-2216. DOI: https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.04.033.
19 ZHANG H-H, XIE Y-P, YAO M-Y, et al. Effects of oxygen chemical potential on the anisotropy of the adsorption properties of Zr surfaces [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(21): 14410-14419. DOI: 10.1039/c8cp00995c.
20 NICHOLLS R J, NI N, LOZANO-PEREZ S, et al. Crystal Structure of the ZrO Phase at Zirconium/Zirconium Oxide Interfaces [J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(2): 211-215. DOI: 10.1002/adem.201400133.
21 JONG J-Y, HONG S-J, KO P-C, et al. Effects of Alloying Elements on Hydrogen Adsorption Properties on Zirconium Surface [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2023, 54(1): 286-292. DOI: 10.1007/s11661-022-06871-3.
22 GLAZOFF M V, TOKUHIRO A, RASHKEEV S N, et al. Oxidation and hydrogen uptake in zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4: Computational thermodynamics and ab initio calculations [J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 444(1-3): 65-75. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.09.038.
23 HAURAT E, CROCOMBETTE J-P, TUPIN M. Interactions of hydrogen with zirconium alloying elements and oxygen vacancies in monoclinic zirconia [J]. Acta Materialia, 2022, 225: 117547. DOI: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117547.
24 FENG M L, LIU G D, LIU Z X, et al. Interaction between impurity elements (C, N and O) and hydrogen in hcp-Zr: a first-principles study [J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2020, 28(8). DOI: 10.1088/1361-651X/abb98e.
25 LIU S-M, ISHII A, MI S-B, et al. Dislocation-Mediated Hydride Precipitation in Zirconium [J]. Small, 2022, 18(9): 2105881. DOI: https://doi.org/10.1002/smll.202105881.
26 ZHU X Y, LIN D Y, FANG J, et al. Structure and thermodynamic properties of zirconium hydrides by structure search method and first principles calculations [J]. Computational Materials Science, 2018, 150: 77-85. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.03.066.
27 UDAGAWA Y, YAMAGUCHI M, ABE H, et al. Ab initio study on plane defects in zirconium-hydrogen solid solution and zirconium hydride [J]. Acta Materialia, 2010, 58(11): 3927-3938. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.03.034.
28 OLSSON P A T, KESE K, HOLSTON A-M A. On the role of hydrogen filled vacancies on the embrittlement of zirconium: An ab initio investigation [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 467: 311-319. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.09.056.
29 LEGRIS A, DOMAIN C. Ab initio atomic-scale modelling of iodine effects on hcp zirconium [J]. Philosophical Magazine, 2005, 85(4-7): 589-595. DOI: 10.1080/02678370412331320099.
30 PODGURSCHI V, KING D J M, SMUTNA J, et al. Atomistic modelling of iodine-oxygen interactions in strained sub-oxides of zirconium [J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 558. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.153394.
31 TU R, LIU Q, ZENG C, et al. First principles study of point defect effects on iodine diffusion in zirconium [J]. Nuclear Materials and Energy, 2018, 16: 238-244. DOI: 10.1016/j.nme.2018.07.006.
32 ROSSI M L, TAYLOR C D. Equations of state for crystalline zirconium iodide: The role of dispersion [J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 433(1-3): 30-36. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.08.020.
33 ROSSI M L, TAYLOR C D. First-principles insights into the nature of zirconium–iodine interactions and the initiation of iodine-induced stress–corrosion cracking [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 458: 1-10. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.114.
34 RAK Z, BRENNER D W. Ab initio investigation of the surface properties of austenitic Fe-Ni-Cr alloys in aqueous environments [J]. Applied Surface Science, 2017, 402: 108-113. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.048.

35 WEI J, LI S, ZHOU W, et al. First-principles investigation of water adsorption on FeCrAl (110) surfaces [J]. Applied Surface Science, 2019, 465: 259-266. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.202.
36 LI X J, MA Y, ZHOU W Z, et al. Hydrogen Atom and Molecule Adsorptions on FeCrAl (100) Surface: A First-Principle Study [J]. Frontiers in Energy Research, 2021, 9. DOI: 10.3389/fenrg.2021.713493.
37 LI X J, MA Y, ZHOU W Z, et al. Spin-polarized DFT calculations of elemental effects on hydrogen atom adsorption on FeCrAl (110) surface [J]. Applied Surface Science, 2022, 581. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152273.
38 LIU Z, ZHANG Y, LI X, et al. Investigation of the dissolution and diffusion properties of interstitial oxygen at grain boundaries in body-centered-cubic iron by the first-principles study [J]. Rsc Advances, 2021, 11(15): 8643-8653. DOI: 10.1039/d1ra00367d.
39 LI M, NATESAN K, MOMOZAKI Y, et al. Report on sodium compatibility of advanced structural materials, F, 2012 [C]. DOI: https://doi.org/10.2172/1045757
40 GROMOV B F, BELOMITCEV Y S, YEFIMOV E I, et al. Use of lead-bismuth coolant in nuclear reactors and accelerator-driven systems [J]. Nuclear Engineering and Design, 1997, 173(1): 207-217. DOI: https://doi.org/10.1016/S0029-5493(97)00110-6.
41 MALANG S, BORGSTEDT H U, FARNUM E H, et al. Development of insulating coatings for liquid metal blankets [J]. Fusion Engineering and Design, 1995, 27: 570-586. DOI: https://doi.org/10.1016/0920-3796(95)90172-8.
42 HAN J-H, ODA T. Chemical origin of differences in steel corrosion behaviors of s-electron and p-electron liquid metals by first-principles calculation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21(46): 25916-25924. DOI: 10.1039/C9CP04315B.
43 ZHANG J, LI N. Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion [J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 373(1): 351-377. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.06.019.
44 TSISAR V, KONDO M, XU Q, et al. Effect of nitrogen on the corrosion behavior of RAFM JLF-1 steel in lithium [J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 417(1): 1205-1209. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.280.
45 GIL J, ODA T. Solution enthalpy calculation for impurity in liquid metal by first-principles calculations: A benchmark test for oxygen impurity in liquid sodium [J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 152(15): 154503. DOI: 10.1063/1.5136324.
46 KIKUCHI S, KURIHARA A, OHSHIMA H, et al. Reactivity of a Water Molecule at the Liquid Sodium Surface [J]. Atomic Energy Society of Japan, 2012, 11: 147-157. DOI: https://doi.org/10.3327/taesj.J11.035
47 KIM S J, PARK G, KIM M H, et al. A theoretical study of Ti nanoparticle effect on sodium water reaction: Using ab initio calculation [J]. Nuclear Engineering and Design, 2015, 281: 15-21. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.10.019.
48 LI X, SAMIN A, ZHANG J, et al. Ab-initio molecular dynamics study of lanthanides in liquid sodium [J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 484: 98-102. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.11.028.
49 SAMIN A, LI X, ZHANG J, et al. Ab initio molecular dynamics study of the properties of cerium in liquid sodium at 1000 K temperature [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(23): 234902. DOI: 10.1063/1.4937910.
50 LONG X, SHI J, ZHU J, et al. First-principles calculation of the resistance to lead-bismuth eutectic corrosion on Fe (111) surface of austenitic stainless steel [J]. Surface Science, 2022, 725: 122132. DOI: https://doi.org/10.1016/j.susc.2022.122132.
51 SONG CHI L D-D, XU YI-CHUN , PAN BI-CAI , LIU CHANG-SONG , WANG ZHI-GUANG. Corrosion related properties of iron (100) surface in liquid lead and bismuth environments：A first-principles study [J]. Chin Phys B, 2014, 23(5): 56801-056801. DOI: 10.1088/1674-1056/23/5/056801.
52 LI Y, ZHOU R, LONG X, et al. First-principles study on the corrosion-resistant of lead-bismuth to rough stainless steel surface [J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 583: 154492. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154492.
53 LIU T, HUI J, ZHANG B, et al. Corrosion mechanism of lead-bismuth eutectic at grain boundary in ferritic steels and the effect of alloying elements: A first-principles study [J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 569: 153915. DOI:

https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153915.
54 LIU T, ZHANG B, YIN H, et al. First-principles study on the corrosion resistance of iron oxide surface and grain boundary in austenitic steel to lead–bismuth eutectic [J]. Applied Surface Science, 2023, 640: 158409. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158409.
55 ZHOU R, ZHANG R, GAO T, et al. Interfacial corrosion behavior between O atoms and alloy elements at iron-liquid LBE interface by first-principles molecular dynamics [J]. Solid State Ionics, 2023, 390: 116112. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116112.
56 DING W, JIANG Z, XIN J, et al. Interactions between alloy elements and oxygen at the steel–liquid LBE interface determined from first-principles molecular dynamics simulations [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21(46): 25735-25742. DOI: 10.1039/C9CP05626B.
57 XU Y, ZHANG Y, LI X, et al. The adsorption and dissolution properties of iron surfaces in liquid lithium and lead under a fusion environment [J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 524: 200-208. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.033.
58 LI Y, YU X. First-principles study of the diffusion of Li in bcc Fe [J]. Fusion Engineering and Design, 2019, 148: 111285. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.111285.
59 LIU W, REN C, HAN H, et al. First-principles study of the effect of phosphorus on nickel grain boundary [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115: 043706. DOI: https://doi.org/10.1063/1.4863181
60 LIU W, HAN H, REN C, et al. The effect of Nb additive on Te-induced stress corrosion cracking in Ni alloy： a first-principles calculation[J]. Journal of Nuclear Science and Techniques, 2014, 25:050603. DOI: https://doi.org/10.13538/J.1001-8042/NST.25.050603
61 刘文冠. 基于第一性原理的镍基合金晶界脆化机理的理论研究 [D]; 中国科学院研究生院（上海应用物理研究所）, 2014.
LIU W. First-principles study of intergranular embrittlement in Ni-based alloy [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, 2014.62 MI L, ZHAOFENG L, YANYAN J, et al. Grain-boundary corrosion of nickel-based alloy by synchrotron radiation technology [J]. Surface Innovations, 2019, 7(5): 278-283. DOI: 10.1680/jsuin.19.00019.
63 AI H, YE X-X, JIANG L, et al. On the possibility of severe corrosion of a Ni-W-Cr alloy in fluoride molten salts at high temperature [J]. Corrosion Science, 2019, 149: 218-225. DOI: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.012.
64 WINNER N, WILLIAMS H, SCARLAT R O, et al. Ab-initio simulation studies of chromium solvation in molten fluoride salts [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 335: 116351. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116351.
65 LI Q-J, SPROUSTER D, ZHENG G, et al. Complex Structure of Molten NaCl–CrCl3 Salt: Cr–Cl Octahedral Network and Intermediate-Range Order [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(4): 3044-3056. DOI: 10.1021/acsaem.0c02678.
66 HANSON K, SANKAR K M, WECK P F, et al. Effect of excess Mg to control corrosion in molten MgCl2 and KCl eutectic salt mixture [J]. Corrosion Science, 2022, 194: 109914. DOI: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109914.
67 DOLEŽAL T D, SAMIN A J. A first-principles study on the early-stage corrosion of a NiWNb alloy in a chloride salt environment [J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 582: 154457. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154457.
68 LU L, JIA Y, YE X-X, et al. Local structure study of tellurium corrosion of nickel alloy by X-ray absorption spectroscopy [J]. Corrosion Science, 2016, 108: 169-172. DOI: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.006.